# 09日本国特許庁(IP)

00特許出願公開

# ⑩公開特許公報(A)

昭54---53002

60Int. CL2 G 03 F 7/02 B 41 N 3/00 識別記号 50日本分類 102

116 A 41 116 A 424 庁内整理番号 7267-2H 7267-2H

❸公開 昭和54年(1979) 4 月26日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 7 頁)

60改良されたオフセット印刷板用修正液

20特

昭52-118766

@H

昭52(1977)10月3日

②発 明 者 椿井媕雄

> 長岡京市開田一丁目6番6号 三菱製紙株式会社京都工場内

問

千智幸雄

長岡京市開田一丁目6番6号

三菱製紙株式会社京都工場內

の発 明者 近藤敏郎

> 長岡京市開田一丁月6番6号 三菱製紙株式会社京都工場内

①出 願 人 三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目6

番2号

70代 理 人 野田学三

# 1 発明の名称:

改良されたポフセット印製板用修正板

### 2. 毎許歳水の無器

- 1) 銀面像を印刷インキ受理性として利用する オフセット印刷板の画像修正故だかいて、分 子構造中に少なくとも1つの全員鉄に対して 重和性をもつ薬と少なくとも1つの養水性薬 とを有する多質能量ポリマー化合物を含むと とを特徴とする改良されたオフセット印刷板 用集正量
- 2) 金属低化対して重和性をもつ基がメルカブ ト基及びメルカプト基を生成する基から選ば れる少なくとも1つである特許請求の範囲落 1 項配信の毎正値
- 6) 根水性菌としてポリエテレンオキサイド単 位を有する各官競技がリマー化会物で る等 許請求の類因第1項又は第2項記載の修正裁
- 4) 重水性基として水酸素、カルギャシル基、

メルネン理学の少なくとも1つを有するがり マーを用いた特許請求の範囲第1項又は第2 項記載の毎正章

5) 多官能量ポリマー化合物と数子径 1~15点 の数数子看來を組合せた特許請求の範囲第1 ~4項いずれか配載の停正額。

## 5. 発明の詳細な影響

本発明は銀面像をインキ受量性にして利用す るオフセット印象板においてはオフセット印象 板上に形成された銀面像の不必要な部分を築水 性に変換させることにより、インキ受理性を消 去するオフセットの製造用価値集正量に関する: ものであり、更に詳しくは写真的に又は告題的 な方法で形成されたオフセット印刷板上の低面 線の不要な部分を印製工程における任意の設備 で通宜、特定の処理値だより表慮を払拭処理す るととによって特に印刷特性、基材等に何ら支 策をきたすことなく完全に乗水化し、インヤ党 退性をなくすととに属するものである。通常、 印刷分野にかいてとのような処理を「毎正」と

to the second 呼んでいるので、以下本発明者らはそれに従う。 こ、ニニュラット「ラ、『故』と呼ぶととにする。

1.11.12

□ ここ ここしつ 」、 と、生じる各正の必要な個所としては、複写ポリック○。 ことになけれなりのとしたけん鬼心性性存在するもの。事先の数に生じること 門前、中方になどの行列を<mark>の、及びその他不均一な現像処理過程によっ</mark>たっ (なといなび、いたらとどで生じるものなどがある。)

で、たってもしいたなこと主なわち以上だとえば、複写オリジナル中で不信等 ・などできょ。 もっしたも**の要な面像が存在していたり、重かよび青物型**で変 これに、これととととに、位子、一指数を元は他の行れが存在していたかあって ごり、こうに・・・」とおいは各種の原稿をはり合せて作った原稿をす。こ .....リジナルとして使用する場合、重出時において .... • • • • • • • • 、影が寒し出されたりする。 夏好な印刷物を持る... 本にはこれらの個所はいずれも暴災、印刷の象 唯て毎正されなければならない。 一般的に言っ 50 4 5 5 、て毎正操作は不可欠のものであり襲叛、印製の 工程の任意の政策で必要な毎正が可能であると、 とが望ましい。

低重線をインキ受益性として利用するオフセ

の飲みがなされた。何えは保証像上に載水性の「こことでしていま 金属塩、ゴム、ラテックス、セラチンに、 おいごこうしょ は他の親水 ポリマーもしくは無料などを沈徹 (こう) こうじょうしょ **銀鋼像を力学的に開始する方法、あるいは重ぎ** しらすく いり、こっこ、 中国議場、赤血塩などの強化器と重要減塩、デポルサランサーバメミア! -オ産業はどを含む、いわゆる基面体の減点会等がようといい。 組成祭で処理して美数画像器の全座領を始去す。 \*\* る方法などである。しかしながら上記の方法に示さ、、・・・・・・だっ。 は完全に参正することが困難であったが、印刷してもでしてある。こ 中に長び驀進性重像が重出したり、ヨゴレなど、 他の非常をもたらしたり、又処理に時間がかか り作業能率を低下させたり、おるいは毎正蔵ゼ ′ ′ のものの安定性が十分でなく保存中に終力の低 下をきたす者の欠点を有するばかりでなく、一 挺印券を舞拾してから後の。つまり装御像上に。 インキ皮膜を形成した後の面盤構去、すなわち 多正は事実上組織であった。

そのような背景から、本出版人は、将顧昭47

-22496 号(特公昭51-15761号) 化かい て、メルカプト又はテオン基と重水性基(例え は、水酸基、カルボキジル基、スルホン酸基な ど)とを両一分子内に有する化合物から成る体・・ 正置あるいは毎週昭 49-95957 号(毎週昭51 -21901号) 化かいて、前配化合物化微粒子粉 来を加えた修正蔵を提案した。このいずれの修 正蔵とも前述した従来技術の欠点を始んど解決 した優れたものであり、確実化、かつ殆んど博 間的な反応で装画像を根水化することが可能で あった。

・しかしながら、いずれの毎正板も優れた性能 そ有しているにも拘らず、多くの実績、妊験が ら、欠点をも有していることがわかってきた。 それは、すなわちメルカプト化合物特有の基果 が着しいことであり、また容器ないしは人体の 露巣性であり、それらに基づく収扱い品さ、作 **巣性の低下から実用的でないことであった。** 

従って、本発明の目的は、前記の欠点を改良 し、かつ迅速・完全に直像修正が可能で、多数 枚の印刷に於いても再び修正部が提出すること がなく、また長期間の侵存中にも修正等性の症 化のない修正値を提供することにある。

本発明のその他の目的及び等者は、以下の単 男から自ずと理解されよう。

本発明者等は、分子構造中に少なくとも1つ の全異様に対して植和性をもつ苦と少なくとも 1 つの最水性基(例えば、水酸基、カルポキシ ル基、スルネン酸基など)とを有する多官能量 ポリマー化合物を含む液で修正部分を処理する ととによって、上記の目的を完全に進行でまる ことを見出した。

荻多宮能症ポリマー化合物としては、 種々の ものが使用できるが最も好ましいものは、分子 構造中化メルカプト基もしくはメルカプト基を 生成する基とポリエテレンオキサイド単位とを 本質的に有する化合物であり、具体的には以下 のような化合物を挙げることができる。

但し、B、Bi、BA、 は4以上の整数を扱わ ナ

特尼斯54-53002 (3)

- (I) HS CR: CH: COO(CH: CR: O) COCH: CH: SE
- E HECH: COO (CA: CH: O), COCH: SE
- # ES -COO (CE: CS: 0); CO SE
- W C18 Ess S (CEs CE: 0) COCEs CE: SE
- © B&CE: CE: O(CE: CE: O); CE: CE: \$E
- H) H\$CR: CH2 COO(CH2 CH2 O) 1 N-C18 H M
  RF CR: CH2 COO(CH2 CH2 O) 11
- (f) HS CH2 COO(CH2 CH2 O) m (CH2 CHO) m (C

86

- tie tip am U/ tag das v/ gens das au
- M CH COS CH: COO (CH: CH: O) & COCH: SCOCH:
- ES C15 H24 S (CDis CH2O) in COCH2 CH2 SCOREC 5 H4
- OB RECENCES CHACCOC (CHACCESO) to COCCES CHACES SH

メルカプト基を生成することの出来る基とは ジスルフィドを始めとして、導入したメルカブ ト基が例えば CH<sub>2</sub> CO- , C<sub>4</sub> H<sub>2</sub> NBO<sub>3</sub>- , CH<sub>2</sub> - SO- , C<sub>4</sub> H<sub>2</sub> NBOO- ,

機器で置換されてかり、修正版中(例えば、ア ルカリ性条件下)或いは修正すべき金属候表面 でメルカプト器を解離生成することができる器 を意味する。また、修正板の条件により、解離 することができない場合にかいても、金属候に 強固な仮想力を有するものであれば、本境別に とっては有効な化合物ということができる。

首配例示化合物中の x , ng t 、原料のポリエテレングリコールの平均重合度によって決められるのであるが、制設されることなく使用することができ、4~120あるいはそれ以上の整数を示す。しかし、不発明者等の実験によれば、印制板の機構、印制条件などによって異なるが、概して4~80 の範囲が実用的であり、特に好ましくは、6~50の範囲である。これは本発明を検定するものではない。

とれらの化合物は、ヘロゲン化鉄写真感光材料の構成要素中化含有せしめて、現像性を向上させるととが特別級 51-62723 号明顕書化かいて知られているもので る。又、その合成法

も前記明備書に開示されている通り、何えば、ポリエチレンオヤサイド単位を有する化合物を 原料として下記の加を方法により容易に得ることができる。原料として使用することができるができる。原料として使用することができるが、 代表のものを用いることができるが、 代表のなるのとしては、何えば米陽特許第197 0.578号、同第2205,021号、同第2240,472号、同第2440,4582号、同第2442,5549号、同第2441389号明編書、将公昭42-25885号、 河48-5451号、同45-4130号。同45-158 22号公報などに記載されているものを挙げる ことができる。ポリエチレンオヤサイド単位を 有する化合物にメルカプト当を導入する方法と しては、例えば

 (i) メルカプト基を有するカルボン酸、例えば ナオタリコール酸、ターメルカプトプロピオ ン酸、テオサリテル酸などでエステル化する。
 (i) ボリエテレンオキサイド側の末端をヨート ルエンスルホン像などでスルホン像エステル

### ##54- 5 3 0 0 2(4)

としてから水俣化ナトリクムでメルカブト基 とする、などが簡便で り、さらに

- (9) アクリロニトリルを末端に附加後、カルボン酸エステルからヒドラジットに導き、J. chem.for., 1952 4811-4817 に配載の方法でメルカプト世換しる4-オヤサジアゾール歌とする。
- 60 ケトンあるいはアルデヒド茶を有する茶を 末地茶に導入し、 Pall, Cham, Roc, Japan, 44(7) 2215-18(1975) に記載の方法でメルカプト 世典トリアジン環とする。など異項環を導入 することも可能である。

その他の多官能機ポリマー化合物としては、 例えば「ポパール(高分子化学刊行会・平林市 番・昭和 27 年)」第75~77頁に記載されてい るポリピコルプトルコール(PVA)とテオダリコ ール鉄のエステル化合物の如く、ポリピエルア ルコールとメルカプト基またはテオン基を有す あ各種有機酸とのエステル化合物も有効である。 上記の有機酸としては、テオダリコール酸、

また、メチルビニルエーテルと無水マレイン酸の共産合物(GAP社の商品名「Gentres AN」)に テオタリセロールをエステル化したものの他、 本発病に於いては、親水性を有するポリマーが 金属板に対する最和性をもつ茹(好ましくはメ ルカプト語又はテオン語)を有している種々の ポリマー化合物を包含する。

とれら本発明に係る多官能型ポリマー化合物の実用上の遊産機関は Q 0 1~10 重量% で十分であり、特に好ましくは、 Q 0 5~6 重量% の機度範囲である。との適用機度範囲は、本発明を何ら制候するものではないが、本発明の停圧能の優秀性を立証する1つの長因であって、例えば特公邸 5 1~1 57 41 号及び特難昭 5 1~2 1 701 号に記載されている化合物から成る停圧版に比べて、本発明に係る化合物自身によって最美シェル等数、人体の資益性が改良された始果、作業性が著しく向上したのは勿論、かつ実際の使用に当ってはある。また、本発明の停圧能力を有するのである。また、本発明の停圧

ローメルカプトプロピオン酸、メーメルカプト プロピオン量、セーメルカプト製造。ターメル カプト島峡、ァーメルカプト島線、ピス(メル カプトメテル) 修理。 αーメルカプトカプロン 敵、システインなどのメルカプトアルキルカル ポン量からびその差渉体、 ユーメルカプトエチ ルスルホン酸、メルカプトプロピルスルホン酸、 2,るージメルカブトプロペンスルホン酸など のメルカプトアルキルスルホン酸、更に芳香薬 又は異節罪を含む化合物も有効であり、たとえ ばアーメルカプト安里香港、アーメルカプトペ ンゼンスルネン酸、 2 ーメルカプトペンズ、イ ミダゾールーを一スルネン酸、2ーメルカプト ペンズナアゾールーを一スルホン酸、1ーメチ ルペンズナアゾールー5ースルホン酸~2~ナ オン、2ーメルカプトペンズオキサゾールー5 ースルネン酸などがある。

さらに、2 ーメルカプトエタノール、αーナ オグリセリンなどのヒドロキシメルカプタンも 有用である。

級は、保存安定性にも優れてかり、更化、特公 昭 51-15741 号記載の化合物、何えばテオタ リコール酸などに比べて、修正すべき金属領面 像部に適用した後、印刷するまでの時間をより 長くしても、安定化修正効果が維持されるという特徴をも有する。

本発明の実施にかいて、特に好ましい重要例は、分子構造中に少なくとも1つの金属側に対して観和性をもつあと少なくとも1つの眼本性 あとを有する多官配理ボリマー化合物かよび特別昭51-21901 号に配載されている数子径1~15mの数弦子粉末(例えば、シリカ粉末、タレイ、炭酸ガルシウム、ライススターナ等)から成る修正版である。これら数数子粉末の修正版中での実質上有効な金は、2~50重量%の原理である。

更に本発明の修正原は七の他の長葉として、次 に示す長葉を含んでいても良い。何えば、イン 中皮膜の無解除去を促進するための有機機能で 打ましくは、水と集和性のもの、何えばメタノ

特局四54—53002(5)

ール、エタノール、プロペノールなどのアルコール銀、アセトン、ジメテルホルムアミドなど が進当でしる。

又、カルボキシメテルセルロース、ボリビニ ルアルコール、グリセリン等の値を粘稠化する 為の要素、又、色素、有機あるいは無機の領料 など値を着色させる為の要素として含むことが できるが、これらは必要の要素として含むことが

本発明による修正板は、セラテンもしくは他 のポリマー蒸気上に形成された鉄画像、セラテン、ハロダン化鉄乳用層上に形成された鉄画像 あるいは観水化処理を施したプラステッタ又は 金銭板上に形成された鉄画像を利用してなるオフセット印製板の画像修正板としても有効であ ることはいうまでもない。

以下実施例に基金、本提明を具体的に配達する。

#### 突集例 1

ポリエテレンテレフタレートフイル人 (100g) ペースをゼラテン、ニトロセルロース及びパラ クロールフェノールを主成分とする公知の本務 度で下引処理後、この上に次の組成で調製され た上重度を強 し乾燥させて、オフセット印刷 版を得念。

 0.2 等額酸酸水溶板
 1 0 ee

 1 等具化カリウム水溶板
 1 ce

 2 %ホルマリン溶板
 1 0 ac

0.03 規定水酸化ナトリクム水溶板 10.9 ee 水で全量を 2.0 0 er にする。

これをあらかじめ公知の方法で優価連拡散版 本の原理により、展光ネガシートの施画像とと もにアルカリ澄元別器値(転写現像板)にて告 増起返し、オフセット印版板上に降画像を得た。 そして毎正別として、下配施1技に示す化合物 及び量を用い、各々を水で構造14とする毎正 仮を掲載して、上配オフセット印刷板の修正す べき画像都を、以脂跡にしみ込ませた故修正板 で払拭処理した。

第一十一表

多正板	#	Æ	*	量(9/4)	# #
# 1	例示化包	<b>***</b> (L)	( <del>%-</del> 10)	1.0	本発明
£ 2		(8)	(=-50)	10	
<b>#</b> 5		(1)	(T-80)	1.0	
£ 4	· '	(6)	( <u>=</u> =10)	10	
<b>4</b> 5		86	( <del>=</del> 10)	10	
# 6	4204	<b>3</b> -	ル酸	10	本異男外

かかるオフセット印製板を印刷機に破着後、次 の組成の板(装画像環族化板)を、たとえば脱 脂綿に長みとませて拭くなどの方法により版画 にくまなく与える。

5 - メルカブトー4 - アモタミドー5 -ローヘブチルー1、2、4 - トリアゾー ル 55 p イソブロバノール 150m4

その後、直ちに印刷をすると、本境明の修正版 41、2、4かよび5は3000枚以上、48は 2000枚以上も修正級分の印刷インキによる符 れがなく、地域の美しい印刷物を持え。

本発明外の修正版点をは、500枚で停正機り の印刷インヤによる行れが発生した。

又、本発明の修正板は、暴臭も殆んど感じられず、作業能率を一段と向上させ、ステンレス 容器の腐骸も緩められなかった。

1559/ピのポリエテレン被優級をコロナ放復加工した後、カーポンプラックを含むセラチン級を重布し、更にその上にオルト増属された高コントラストのハロゲン化級乳剤を重布した。この乳剤者は、磷酸低としてのハロゲン化級数で平方メートル当たり159、セラテン159より基本的に構成されて通り、硬化剤としてホルマリン及びジメテロール保架を含有していた。

鉄線光性ペロゲン化級乳剤含有写真材料を 40℃ で5日間加温板下配の処方よりなる硬化 パラジタムゾルを塗布して、平板印刷材料を作った。

▲ 家

250m4

塩化ペラジウム 塩 産	5 #
進 産	40 m4
*	1,000m4
3.被	
(催化ソータ	8.4 #
{ (硫化ソーダ     水	1,000 mt
C AZ	
(合成ポリマー	. 100
ヘイドロサノン 10% サポニン	2000
10% サポニン	4 0 mL
▲数と単版とを提押しながら	混合し、50分後
and the second section of the second section of	

に純水製造用に作られたイオン交換機能 (IB-1208、184-408) の入ったカラムの中を通 し、C値を加えて会量を水で404とする。

上記に世中の合成ポリマーは、以下の合成故 により得られたイミダゾール基2モル%。アミ ド基85モルダ、カルポキシル基15モル当を 含む平均重合度1000の合成ポリマーを使用し

**K** 1 #

ルの量を提集することによって、その言葉基金 量を変化することができる。又、イソブロピル アルコールの量で、平均の食合度を調節し得る。 何えば、モンマー1モルに対し、イソプロピル アルコール1モルで、平均重合度約500 のも のが、又、イソプロピルアルコールなるモルで は、平地宝会屋的1888のものが得られる。第 る意の変性ソーダで、アミド基を加水分解し、 カルボキシル苗を導入せしめ得る。

**数学板印刷材料を像化後って露光した後、下** 紀仏方の底写現像並に50℃で50秒間表演し、 転写現像を行ない、引き続いて、下記処方より たる伊止被中に、50秒間(25℃)後後し、 スタィーズして会分な変を除き、材料を大気条 件下に乾燥した。

#### 医军术像板

<b>(*</b>	1,500 🚅
水水水水水水水水水水水水水水水水水水水水水水水水水水水水水水水水水水水水水水	20#
重義数ナトリウム	1000
) ~ 1 F B # / 2	127

特別	得昭54一53002代
(95%704ATEF	10-44
タラねアクリルアミド Nーピニルイミダゾール	Aモル
** <b>*</b>	480#
研制で PE-5.4±0.1 に概算 イソプロピルアルコール	
イソプロピルアルコール	
(▲は10より小さい任意	(0重)
第2章	• -
☆通磁散アンモニウム	461
<b>*</b>	5580#
etr v an	

6 組定管性ソーダ

第1 报を、7 0 ℃に侵たれた第2 歳中に接体 しながら50分間で調下し、更に、60分間推 押して、重合反応を完善させる。次化る規定の **司性ソーダ搭接(第 5 歳)を加えて、70℃で** 9 0 分間加水分解を行なった後、硝酸を加えて 中性とし、冷却した感覚をメタノールもまやの グラム中に加えて新出した合成機関を成別し、 乾燥する。

上記の処方に扱いて、Wービニルイミダゾー

	1 ーフェニルー 1 ーピラゾリド:
	1ーフェニルー 8ーピラゾリド: テオ 保銀ナトリウム テオシアン歌カリウム
	チオシアン酸カリウム
	臭化カリウム 水を加えて全量を24とする
(	水を加えて全量を24とする
A	<b>手止旅</b>
	<b>*</b>
	* x > 0

グエン酸ナトリウム

かくして得られた印刷板を、オフセット印象 碘エー・ピー・ディック 550CD (A・B・Di ak 350CD 高品名 ) に装着し、処方 (B) なる板 で版画を拭いた後印刷を行なった。印象金は ... 220、値度 60% であった。

2 4

100

#### (8)

( <b>*</b>	400=4
タエン酸	1.0
タエンボナトリウム	459
2ーメルカプトー5ーヘブナル- 5オキサジアゾール	-1.5.
5オキサジアゾール	Q.5 <i>p</i>
<b>エテレングリコール</b>	50=4

第 2 表

50枚の印刷後、印刷機を停機し、修正すべき、 - 画像部上を下配の修正部で、第2数の修正解及 「 - 必数数子参末を用いて軽く単垂して修正した。」 正板

多正剤	X.
アルギン酸ナトリウム	1.0 #
ポリエテレングリコールー400	0.50
リキードダイマスカーレットGT	200=4
(大日本イン中襲 硝桑名)	
被粒子粉末	Y#
*	100=4

施し、50枚印刷した後に修正度で画像部を修正したが、直ちに印刷を再掲するととなく、一 昼夜放置した。その後、印刷を開始したところ 修正版 = 12 は修正能力が係下しており、修正 部分の印刷イン中による行れが発生したが修正 被 = 7~11 は、依然として修正能力を維持し ており、美しい印刷物を多数枚得ることができ た。

一昼夜放成した本場例の修正板点7~11 のステンレス容器も腐骸されることなく、また印刷中に暴臭も殆んど感じられなかった。

実施例2の修正復名11の修正剤を、メテルビニルエーテル・無水マレイン酸共宜合物(Gastreg AK)とテオグリセロールのエステル化物、
または、セルロース値酸エステルとテオグリコール酸の反応物化代えて、他は実施例2と全く 消除化試成した結果、いずれも修正資金11と 同様な結果、冷ることができた。

停正度	修 正 剂	<b>200</b>	数粒子粉末	量的	個 考
<b>4</b> 7.	例示化合物以(N=10)	0.5	#4 =4 F(7a)	5	本発明
<b>4</b> 6	· 山(東-20)	0.5	•	5	•
<b>4</b> †	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	<b>Q</b> 5		5	,
<b>#</b> 10.	(U(R=10)	<b>Q.5</b>	g vi4 (15d)	5	•
# 11:	PVAとテセグリコール 酸のエステル化合物	0.5	91 P4 (7a)	5	
<b>4</b> 12	αーメルカプトプロピ オン酸	0.5	, •	<b>5</b> .	本発明分

富士デビソン社製シリカ会末(高品名サイロイ)ド308)

その後、印象を再開したととう、本地例の参正 版本7~11 は 5000 枚以上も印象インキによ る所れがなく地貌の美しい印象物を得た。 エ12 の参正数は約 1,000 枚を離えると参正都 分の印象インキによる行れが発生した。

突縮例2の平板印刷材料かよび修正数47~ 12 を用いて試験した。低し、最水化板(S)を